

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. Juni 2003 (05.06.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/045345 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61K 7/48**,
7/42, 7/021

(72) Erfinder: **WALZEL, Bernd**; 149, rue de France, F-06000
Nice (FR). **ZASTROW, Leonhard**; 7, avenue des Pa-
palins, MC-98000 Monaco (MC).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/DE02/04306**

(74) Anwalt: **WALTER, Wolf-Jürgen**; c/o Felke & Walter,
Normannenstrasse 1-2, 10367 Berlin (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. November 2002 (19.11.2002)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CN, JP.

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
101 59 029.6 26. November 2001 (26.11.2001) **DE**

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) Anmelder: **COTY B.V.** [NL/NL]; Oudeweg 147,
NL-2031 CC Haarlem (NL).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.*

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: **GOLZ-BERNER, Karin** [DE/MC]; 34, quai
des Sanbarbini, MC-98000 Monaco (MC).

(54) Title: **COSMETIC PRODUCT CONTAINING INORGANIC FILLERS AND ACTIVE INGREDIENTS**

(54) Bezeichnung: **KOSMETIKUM MIT ANORGANISCHEN FÜLL- UND WIRKSTOFFEN**

WO 03/045345 A1

(57) **Abstract:** The invention relates to cosmetic compositions containing certain inorganic fillers and thus exhibiting particular effects in terms of UV behaviour with or without organic UV filters, IR behaviour, colour, and cosmetic dermal sensation. Said compositions contain ground, optically clear glass particles which have an average size of between 0.01 and 100 µm in a proportion of between 0.1 and 55 wt. %, and are formed from a glass which is melted then solidified. The inventive compositions also contain other cosmetic carrier materials, auxiliary materials, active ingredients or mixtures of the same. Said glass particles can consist of optical glass, phototropic glass, IR glass, UV glass, coloured glass, glass ceramics or mixtures of the same.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft kosmetische Zusammensetzungen, die bestimmte anorganische Füllstoffe enthalten und dadurch besondere Wirkungen in Bezug auf UV-Verhalten mit und ohne organische UV-Filter, IR-Verhalten, Farbe und kosmetisches Hautgefühl zeigen. Die Zusammensetzung enthält gemahlene, optisch klare Glasteilchen mit einer mittleren Korngröße von 0,01 bis 100 µm in einem Anteil von 0,1 bis 55 Gew.-%, wobei die Glasteilchen aus einem erschmolzenen und danach erstarrten Glas gebildet werden, und weitere kosmetische Trägerstoffe, Hilfsstoffe, Wirkstoffe oder Gemische davon. Die Glasteilchen können optische Gläser, phototrophe Gläser, IR-Gläser, UV-Gläser, Farbgeläser, Glaskeramiken oder Gemische davon sein.

Kosmetikum mit anorganischen Füll- und Wirkstoffen

Die Erfindung betrifft kosmetische Zusammensetzungen, die bestimmte anorganische Füllstoffe enthalten und dadurch besondere Wirkungen in Bezug auf UV-Verhalten, IR-Verhalten, Farbe und kosmetisches Hautgefühl zeigen.

Zur Verbesserung des UV-Schutzes von Kosmetika werden seit längerer Zeit u.a. anorganische Oxide wie TiO_2 , ZnO , SiO_2 oder ZrO_2 eingesetzt. Weiterhin bekannt ist, daß sogenannte Glas-Flakes, wie SiO_2 -Flakes oder Al_2O_3 -Flakes im Ursprungszustand oder vorzugsweise beschichtet mit Metallen oder farbgebenden Metalloxiden in Pigmentmischungen oder auch kosmetischen Formulierungen eingesetzt werden können (DE 198 23 866, EP 1 013 725). Derartige Flakes werden z.B. als plättchenförmige transparente Matrix auf einem Endlosband hergestellt und haben eine Dicke von 0,1-5 μm und eine Länge bzw. Breite von 1-250 μm .

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue kosmetische Formulierungen mit besonderen Farbeigenschaften und die Lichtstrahlungsabsorption beeinflussenden Eigenschaften bei gleichzeitig verbessertem Hautgefühl zu entwickeln.

Erfindungsgemäß enthält das neue Kosmetikum mit anorganischen Füll- und Wirkstoffen gemahlene, optisch klare Glasteilchen mit einer mittleren Korngröße von 0,01 bis 100 μm in einem Anteil von 0,1 bis 55 Gew-%, wobei die Glasteilchen aus einem geschmolzenen und danach erstarrten Glas gebildet

werden und ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Kalknatrongläser, Borosilicatgläser, Alumosilicatgläser, hochbrechende (schwere) Bleialkalisilicatgläser und Gemische davon, und es enthält weitere kosmetische Trägerstoffe, Hilfsstoffe, Wirkstoffe und Gemische davon bis 100 Gew-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Kosmetikums.

Unter "Glas" wird ein anorganisches Stoffgemisch verstanden, das aus dem geschmolzenen Zustand ohne Kristallisation abgekühlt ist und einen erstarrten Zustand angenommen hat.

Zu den im Sinne der Erfindung verwendbaren Gläsern gehören die bereits genannten Silicatgläser wie Kalknatronglas, Borosilicatglas, Alumosilicatglas, hochbrechende Bleialkalisilicatgläser (Brechungsindex $n = 1,5-1,65$, auch als "schwere" Gläser bezeichnet), vorzugsweise Kalknatronglas. Derartige Gläser werden aus Sand, Kalk, Tonerde, Borverbindungen, Pottasche, Soda usw. erschmolzen und in einem geformten Zustand erstarren gelassen.

Unter Kalknatrongläser werden Gläser verstanden, die aus SiO_2 (z.B. 71-75 %), Na_2O (z.B. 12-16 %), CaO (z.B. 10-15 %) und dem Rest zu 100 % aus Schmelzhilfen und gegebenenfalls färbenden Stoffen bestehen, wobei ein Teil von Na durch K und ein Teil von Ca durch Mg ersetzt sein kann.

Unter Borosilicatgläsern werden Gläser verstanden, die aus SiO_2 (z.B. 70-80 %), B_2O_3 (z.B. 7-13 %), $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ (z.B. 4-8%), Al_2O_3 (z.B. 2-7%) und dem Rest zu 100 % aus Schmelzhilfen und gegebenenfalls färbenden Stoffen bestehen.

Unter Alumosilicatgläser werden solche Gläser verstanden, bei denen durch Aluminium Si-Gitterplätze im Glasnetzwerk besetzt sind.

Hochbrechende Bleialkalisicatgläser sind Gläser, die neben SiO_2 , $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ und CaO hohe Anteile Bleioxid enthalten, z.B. 10-40 %.

Die erfindungsgemäßen Gläser enthalten kein P_2O_5 .

Durch Zusatz verschiedener Metallverbindungen können Gläser unterschiedliche Farbtöne annehmen. So führt beispielsweise Cu^{2+} zu einem schwachen Blau, Cr^{3+} zu Grün, Cr^{6+} zu gelb, Mn^{3+} zu violett, Fe^{3+} zu gelb-braun, Fe^{2+} zu blau-grün, Co^{2+} zu intensivem Blau (oder Rosa in Boratgläsern), Co^{3+} zu Grün, Ni^{2+} je nach Glasmatrix zu Braun-Gelb, Gelb, Grün, Blau bis Violett, V^{3+} zu Grün oder Braun usw. Man erhält dabei massegefärbte oder massegetönte Gläser. Intensive Gelb-, Orange oder Rotfärbungen erhält man durch Ausscheidung von Edelmetallkolloiden, Selen, Cadmiumsulfid und Cadmiumselenid beim Abkühlen der Schmelze oder durch nachträgliche Wärmebehandlung. Diese Gläser werden auch als "Anlaufgläser" bezeichnet, wie z.B. die bekannten Goldrubingläser mit Goldausscheidungen in der Glasmatrix. Kosmetika mit derartigen masse- oder oberflächengefärbten Gläsern stellen eine besondere Ausführungsform der Erfindung dar.

Um bestimmte Isoliereigenschaften gegenüber Sonnenlicht zu erhalten, ist es bekannt, dünne Schichten von Silber, Zinn, Gold und/oder Kupfer auf die Glasoberfläche auf der Außenseite von Gläsern aufzudampfen. Außerdem ist es bekannt, z.B. Fenstergläser grau oder bronzefarben zu tönen zwecks Helligkeitsdämpfung, oder speziell Gelb einzufärben. Man kann sie auch für UV-Strahlung und kurzwelliges Blau undurchlässig machen, ähnlich wie bei Gläsern für Sonnenbrillen, wo beide Effekte kombiniert auftreten können.

Sowohl einfache masse- oder oberflächengefärbte Gläser als auch andere mit speziellen Eigenschaften ausgestattete Gläser, wie oberflächengetönte -bzw. -bedampfte Gläser, Glaskeramiken, IR-absorbierende Gläser, UV-absorbierende Gläser, phototrophe Gläser und Gemische davon, können im Sinne der Erfindung ein-

gesetzt werden.

Die Gläser werden zuvor einem Mahlprozeß unterworfen, z.B. in Kugelmøhlen oder Walzenmøhlen, wodurch man Teilchengrößen des Glaspulvers von etwa 0,01-100 μm erreicht. Gegebenenfalls können die Gläser durch eine vorherige Temperaturbehandlung mit nachfolgendem Abschrecken vor dem Mahlen vorbehandelt werden, z.B. durch einen Temperaturabfall von ca. 800 °C auf 50 °C innerhalb von 2 Sekunden.

Besonders bevorzugte Teilchengrößen der Glaspulver mit den verschiedenen Eigenschaften liegen zwischen 0,1 μm und 90 μm , insbesondere zwischen 0,1 und 10 μm , speziell zwischen 0,8 und 2 μm .

Ein bevorzugter Anteil der Glasteilchen in dem erfindungsgemäßen Kosmetikum liegt im Bereich von 0,1 bis 45 Gew-%, insbesondere 1 bis 20 Gew-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 12 Gew-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Kosmetikums.

Durch den Einsatz der Glasteilchen erhält man generell neben der Einfärbung des Kosmetikums eine deutlich bessere Textur des Produktes und ein besseres Hautgefühl. Ein Kosmetikum mit Glasteilchen mit Teilchengrößen unter etwa 15 μm läßt sich besonders weich auf die Haut aufstreichen. Die zugesetzten UV-Gläser und phototropen Gläser lassen darüber hinaus eine deutliche Verringerung organischer Filter erkennen bei gleichem Lichtschutzfaktor, so daß das Risiko möglicher Hautirritationen insbesondere bei hohen Lichtschutzfaktoren durch organische Filtersubstanzen erheblich zurückgedrängt werden kann. IR-Gläser verringern den Einfluß von IR-Strahlung auf die Haut. Alle Gläser zeigen Lichtstreuungseffekte, die die spezielle Wirkung noch verstärken können.

Mikroskopisch haben die gemahlenen Teilchen eine unregelmäßige, polyedrische Form mit annähernd gleicher Länge, Breite und

Höhe, so daß die Glasteilchen keine Glasflakes sind und nicht schuppenförmig ausgebildet sind.

Bevorzugte optisch klare Glasteilchen sind durch Metallverbindungen in der Glasmatrix durchgehend eingefärbt.

Unter "optisch klare" Glasteilchen werden erfindungsgemäß solche verstanden, die nicht trübe sind und einfallendes Licht teilweise reflektieren, teilweise absorbieren und teilweise transmittieren.

In einer anderen Ausführungsform der Erfindung kann wenigstens ein Teil der Oberfläche der Glasteilchen durch Metallverbindungen farbig getönt sein, z.B. durch eine entsprechende Nachbehandlung. Die Farbtönung kann vorteilhaft in Form von Anlauffarben durch ein Abkühl- oder Wärmebehandlungsregime während oder nach der Abkühlphase entstanden sein.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung sind die optisch klaren Glasteilchen gemahlene optische Gläser in Form von Krongläsern, Flintgläsern oder Gemischen davon. Optische Gläser sind qualitativ hochwertige Gläser mit hoher Schlierenfreiheit, optischer Homogenität d.h. Konstanz der Brechzahl innerhalb einer Schmelze, möglichst geringem Blasengehalt, geringer Absorption in definierten Spektralbereichen und niedriger Doppelbrechung. Basis für diese Gläser sind Natronkalk-Silicatgläser (Krongläser), Blei-Alkali-Silicatgläser (Flintgläser) sowie durch Lanthan, B_2O_3 , BaO , Al_2O_3 , ZnO und Fluoride für spezielle Zwecke geschmolzene Gläser. Diese optischen Gläser können auch eingefärbt sein durch metallische Nebengruppenelemente wie Cu, Ti, V, Cr usw. Solche optischen Gläser sind z.B. das Glas D8010 oder das Glas S-8061 von SCHOTT, Deutschland.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung sind die optisch klaren Glasteilchen gemahlene photoptrophe oder photo-

chrome Gläser, wobei die Begriffe phototroph und photochrom synonym verwendet werden.

Bei diesen Gläsern vermindert sich bei Bestrahlung mit UV-Licht die Durchlässigkeit im sichtbaren Spektralbereich. Die Gläser werden dunkel. Nach Beendigung der Belichtung geht sie nach kurzer Zeit wieder auf ihren Ausgangswert zurück. Auf diese Weise kann die Transmission von sichtbarem Licht bis auf 20 % gesenkt werden, wobei sich die Intensität der Lichtwirkung proportional zur Stärke der Tönung verhält. Den Borosilicatgläsern werden hier Silbersalze und Metallhalogenide (Halogen= Cl, Br) oder Metalloxide zugegeben, und während und nach dem Schmelzprozeß erfolgt durch eine definierte Temperaturführung eine Ausscheidung von Silberhalogeniden, glasigen und/oder kristallinen Anteilen, die die Phototropie verursachen. Chemisch liegt dieser Metallausscheidung ein Redoxprozeß zugrunde, bei dem die Silberionen zu metallischem Silber reduziert werden. Dies färbt das Glas dunkel. Da der Prozeß reversibel ist, können die Silberatome wieder je ein Elektron abgeben und sich in das transparente Silberion zurückverwandeln.

Der geschilderte Prozeß läuft auch in fein zermahlenden phototrophen Glaspulvern und innerhalb einer kosmetischen Zusammensetzung ab. Entsprechende Zusammensetzungen können sein alle kosmetischen Sonnenschutzzubereitungen für Haut und Haare sowie für die dekorative Kosmetik, wie Make-up, Grundierungen, Lippenstifte usw.

Die phototrophen Gläser können damit ebenfalls wie ein UV-Filter funktionieren, wodurch bestehende UV-Filtersysteme ergänzt oder vollständig ersetzt werden können. Die UV-Filterwirkung der phototrophen Gläser kann abhängig sein von der Intensität des einfallenden Lichtes, und würde somit den höchsten Schutz bieten, wenn die Sonne am intensivsten scheint.

Für die Erfindung einsetzbare photochrome Gläser sind zum Beispiel Photosolar®Supergrey (Code D1426), Photo-

sol®Superbraun (D6220), Photosolar®Superbrown (D6526), Photosolar®Super (D6726), Photosolar®Grau (D1125), HC Photosolar®dunkelbraun (D6625) von SCHOTT, Landshut, Deutschland oder entsprechende Gläser anderer Hersteller.

Ein weiteres bevorzugtes glasartiges Produkt sind optisch klare Glaskeramiken, die im sichtbaren Bereich transparent oder nichttransparent sein können. Bevorzugt sind transparente oder nahezu transparente Glaskeramiken. Bei Glaskeramiken wird die Abkühlung des sich im Schmelzzustand befindlichen Glases so gesteuert, daß in geeigneten Glassystemen submikroskopisch feine Kristallite gebildet werden, die als Keimbildner die Kristallisation des Glases im bestimmten Ausmaß steuern. Dabei können unterschiedliche Kristallphasen entstehen und als Endprodukt Werkstoffe mit äußerst geringer Ausdehnung über einen breiten Temperaturbereich oder solche mit glimmerähnlichen Kristallen. Derartige Glaskeramiken stehen zwischen Gläsern und Keramiken und haben durch die Kristallbildung auch in einem gemahlenden Zustand besondere Brechungseigenschaften. Besondere Farbeffekte können erzielt werden aus sogenannten polychromatischen Glaskeramiken. Hierbei wird die Kristallisation durch UV-Bestrahlung vorbereitet und durch anschließende Erwärmung in Gang gesetzt. Hierzu bedarf es der Anwesenheit einiger Prozente Alkalifluorid, Zink und Aluminiumoxid, sowie geringer Mengen von Silberverbindungen und Ceroxid in der Silicatglasmatrix. Durch die UV-Bestrahlung bilden sich Metallkolloidteilchen, die als Keime für die Entglasung wirken und das System bei weiterem Tempern in eine gelb bis braun gefärbte Glaskeramik umwandeln. Bei Anwesenheit weiterer Halogene (Brom, Chlor) können durch nochmalige UV-Bestrahlung und Erhitzung beliebige andere Farbtöne aufgrund verschiedener Kristallite erzeugt werden, die den kosmetischen Produkten besondere Lichtstreuungs- und Farbeffekte verleihen können.

In einer weiteren Ausführungsform können
- die optisch klaren ungefärbten Glasteilchen

- die optisch klaren oberflächen- oder massegefärbten Glas-
teilchen
- die Glasteilchen aus optischen Gläsern
- die Teilchen aus Glaskeramiken
- die UV- und IR-Filter-Glasteilchen
- die photochromen Glasteilchen
- Spiegelglasteilchen
- Gemische davon

jeweils an ihrer Oberfläche silanisiert sein, wodurch sich andere hydrophobe/hydrophile Wechselwirkungen mit der Wasserphase oder der Ölphase ergeben. Beispielsweise kann durch die Silanisierung der Glasoberfläche ein verbessertes hydrophiles Verhalten der Teilchen erreicht werden, wodurch eine verbesserte Einarbeitung der Teilchen in die kosmetische Formulierung möglich ist und eine verbesserte Stabilität der Emulsion. Die Silanisierung als solche ist bekannt und kann in flüssiger oder in der Dampfphase erfolgen, z.B. durch Behandlung mit einem geeigneten Silan wie einem Tetraalkylsilan.

Mit den erfindungsgemäßen Zusätzen verschiedener gemahlener Glaspulver können UVA- und UVB-Absorption und/oder Reflexion von kosmetischen Formulierungen in Abhängigkeit von Art und Menge des Glaspulvers gezielt beeinflusst werden. Auch die IR-Absorption und -Reflexion kann im bestimmten Ausmaß beeinflusst werden. Zusätzlich können die Gläser pigmentierende Eigenschaften haben. Eine besonders bevorzugte kosmetische Zusammensetzung kann solche Glaspulver enthalten, die ihre Farbe und/oder Absorptionseigenschaften unter bestimmten Bedingungen ändern können, wie z.B. UV-Einstrahlung, oder solche Gläser, die an der Oberfläche mehrfach beschichtet sind mit Materialien mit unterschiedlichen Brechungsindizes, um dadurch Interferenzen und/oder auch Reflexion zu erreichen.

Ein besonderer Effekt kann durch eine unterschiedliche Lichtstreuung der Glasteilchen erreicht werden, insbesondere dann, wenn Gemische verschiedener Glasteilchen vorliegen.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung besteht darin, Glasteilchen mit IR-absorbierenden Eigenschaften in einer kosmetischen Formulierung einzusetzen. Neuerdings wird die These vertreten, daß hautschädigende Wirkung nicht nur von UV-Strahlen sondern auch und vor allem von IR-Strahlung ausgeht. IR-Strahlung soll auch an der Entstehung des Hautkrebses beteiligt sein. Da die die Erdoberfläche erreichende Sonnenstrahlung etwa zu 46 % aus IR-Strahlung besteht und Sonnenschutzprodukte nicht wärmeabwehrend wirken, ist insbesondere jeder Sonnenbadende einer erhöhten Infrarotwirkung ausgesetzt. Dies wird besonders gefördert durch die Praxis, daß bei Einsatz einer Sonnencreme je nach Höhe des Lichtschutzfaktors der Aufenthalt in voll einstrahlender Sonne sehr lange verlängert werden kann.

Durch ein erfindungsgemäßes Kosmetikum, das Glasteilchen aus IR-Filtergläsern enthält, können Strahlen mit Wellenlängen > 780 nm aus dem IR-Bereich des Spektrums wirksam absorbiert werden. Dadurch wird die Hautalterung und das Hautkrebsrisiko deutlich verringert.

Bekannte optische IR-Filtergläser oder IR-absorbierende Einschmelzgläser sind z.B. die SCHOTT-Gläser Nr. 8625, 8533, 8516 und 8512 sowie entsprechende anders bezeichnete Gläser anderer Hersteller von IR-Gläsern.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung besteht darin, Glasteilchen mit UV-absorbierenden Eigenschaften in einer kosmetischen Formulierung einzusetzen. Zu derartigen Gläsern gehören beispielsweise Blaufiltergläser und Klarfiltergläser. Ein Blaufilterglas ist z.B. ein dunkelviolettes oder tief dunkelviolettes oder blau eingefärbtes Silicatglas, wie M-UG 6, M-UG 6 plus, M-UG 2 oder UVISOL 95 von SCHOTT, Deutschland. Bei diesen Gläsern liegt der spektrale Transmissionsgrad in einer nahezu Gauß'schen Verteilungskurve (Fehlerkurve) im Bereich von etwa 300 nm bis etwa 420 nm zwischen 0 und 80 %.

Ein Klarfilterglas mit definierten Kantenwellenlängen ist z.B. Sanalux, Typ 316, Soladur, Typ 320, Filter 322, Filter 324 und Filter 326 (alle von SCHOTT, Deutschland) mit Transmissionsgraden für UV-B von 25 bis 2,5 % in der angegebenen Reihenfolge.

Selbstverständlich können auch ähnliche Gläser anderer Hersteller für die erfindungsgemäße kosmetische Zusammensetzung eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Kosmetikum enthält weiterhin kosmetische Hilfs- und Trägerstoffe, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z.B. Wasser, Konservierungsmittel, Vitamine, Farbstoffe, weitere Pigmente mit färbender Wirkung, Radikalfänger, Verdickungsmittel, weichmachende Substanzen, feuchthaltende Substanzen, Filmbildner, Duftstoffe, Alkohole, Polyole, Ester, Elektrolyte, Gelbildner, polare und unpolare Öle, Polymere, Copolymere, Emulgatoren, Wachse, Stabilisatoren.

Als kosmetische Wirkstoffe können eingesetzt werden z. B. anorganische und organische Lichtschutzmittel, Radikalfänger, Vitamine, Enzyme, pflanzliche Wirkstoffe, Polymere, Melanin, Antioxidationsmittel, entzündungswidrige natürliche Wirkstoffe, mit Sauerstoff beladene asymmetrische lamellare Aggregate gemäß WO 94/00109, die aus Fluorcarbonen und Phospholipiden bestehen (AOCS), Aufschlußprodukte von Hefen oder pflanzlichen Stoffen, hergestellt durch ein schonendes Ultraschall-Aufschlußverfahren gemäß WO 94/13783, Kaolin sowie mit SiO₂ modifiziertes Kaolin gemäß WO94/17588 sowie weitere übliche Wirkstoffe.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen kosmetischen Zusammensetzungen kann z.B. erfolgen in Form von Sonnencremes, Sonnengelen, After-sun-Produkten, Tagescremes, Nachtcremes, Masken, Körperlotionen, Reinigungsmilch, Körperpuder, Augenkosmetik,

Haarmasken, Haarspülungen, Haarshampoos, Duschgelen, Duschölen, Badeölen und in Produkten der dekorativen Kosmetik wie Deo-Stiften, Parfüm-Stiften, Lippenstiften, Gelen, Lidschatten, Kompaktprodukten wie Kompaktpuder, Rouge, Grundierung, Make-up usw. Die Herstellung derartiger Produkte erfolgt auf eine Weise, wie sie dem Fachmann auf diesem Gebiet bekannt ist.

Die für die Erfindung eingesetzten Öle können übliche kosmetische Öle sein, wie ein Mineralöl; hydriertes Polyisobuten; synthetisches oder aus Naturprodukten hergestelltes Squalan; kosmetische Ester oder Ether, die verzweigt oder unverzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein können; pflanzliche Öle; oder Gemische zweier oder mehrerer davon.

Besonders geeignet Öle sind beispielsweise Hydrogenated Polyisobuten, Polyisopren, Squalane, Tridecyltrimellitat, Trimethylpropan-triisostearat, Isodecylcitrat, Neopentylglycol-diheptanoat, PPG-15-stearylether sowie pflanzliche Öle, wie Calendulaöl, Jojobaöl, Avocadoöl, Macadamianußöl, Rizinusöl, Weizenkeimöl, Traubenkernöl, Kukuinußöl, Distelöl, Nachtkerzenöl, Safloröl oder ein Gemisch mehrerer davon. Je nachdem welche Öle ausgewählt werden, werden die kosmetischen Eigenschaften beeinflußt.

Als Ester oder Ether sind zum Beispiel geeignet (INCI-Namen):
Dipentaerythrityl hexacaprilate/hexacaprinate/tridecyl trimellitate/tridecyl stearate/neopentyl glycol dicaprylate dicaprinate, Propylene glycol dioctanoate 5, Propylene glycol dicaprylate 2,30 dicaprinate, Tridecyl stearate/neopentyl glycol dicaprylate dicaprinate/tridecyl trimellitate, Neopentyl glycol dioctanoate, Isopropyle myristate, Diisopropyl dimer dilinoleate, Trimethylpropane triisostearate, Myristyl ether, Stearyl ether, Cetearyl octanoate, Butyl ether, Dicaprylyl ether, PPG1-PEG9 Lauroyl glycol ether, PPG15 Stearyl ether, PPG14 Butyl ether, Fomblin HC25.

Zu geeigneten Gelbildnern gehören Carbomer, Xanthangummi, Carrageenan, Akaziengummi, Guargummi, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, quaternisierte Cellulose, quaternisierter Guar, bestimmte Polyacrylate, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Montmorillonit.

Zu Antioxidationsmitteln gehören Vitamine wie Vitamin C und Derivate davon, beispielsweise Ascorbylacetate, -phosphate und -palmitate; Vitamin A und Derivate davon; Folsäure und deren Derivate, Vitamin E und deren Derivate, wie Tocopherylacetat; Flavone oder Flavonoide; Aminosäuren, wie Histidin, Glycin, Tyrosin, Tryptophan und Derivate davon; Carotinoide und Carotine, wie z.B. α -Carotin, β -Carotin; Harnsäure und Derivate davon; α -Hydroxysäuren wie Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure; Stilbene und deren Derivate; sowie Granatapfelextrakte.

Es ist weiterhin möglich, den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen entsprechende wasser- und/oder öllösliche UVA- oder UVB-Filter oder beide zuzusetzen. Zu vorteilhaften öllöslichen UVB-Filtern gehören 4-Aminobenzoessäure-Derivate wie der 4-(Dimethylamino)-benzoessäure-(2-ethylhexyl)ester; Ester der Zimtsäure wie der 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester, Benzophenon-Derivate wie 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon; 3-Benzylidencampher-Derivate wie 3-Benzylidencampher.

Bevorzugte öllösliche UV-Filter sind Benzophenone-3, Butyl-Methoxybenzoylmethane, Octyl Methoxycinnamate, Octyl Salicylate, 4-Methylbenzylidene Camphor, Homosalate und Octyl Dimethyl PABA.

Wasserlösliche UVB-Filter sind z.B. Sulfonsäurederivate von Benzophenon oder von 3-Benzylidencampher oder Salze wie das Na- oder K-Salz der 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure.

Zu UVA-Filtern gehören Dibenzoylmethan-Derivate wie 1-Phenyl-

4-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion.

Durch die erfindungsgemäß eingesetzten speziellen Glaspulver mit UV absorbierender Wirkung, wie bestimmte Glaskeramiken und phototrophe Gläser, können die genannten organischen UV-Filter teilweise oder vollständig ersetzt werden.

Sonnenschutzfilter können auch anorganische Pigmente auf Basis von Metalloxiden sein, wie TiO_2 , SiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , ZrO_2 , MnO , Al_2O_3 , die auch im Gemisch eingesetzt werden können.

Besonders bevorzugt als anorganische Pigmente sind agglomerierte Substrate von TiO_2 und/oder ZnO , die einen Gehalt an sphärischen und porösen SiO_2 -Teilchen aufweisen, wobei die SiO_2 -Teilchen eine Teilchengröße im Bereich von $0,05 \mu\text{m}$ bis $1,5 \mu\text{m}$ haben, und neben den SiO_2 -Teilchen andere anorganische teilchenförmige Stoffe mit sphärischer Struktur vorliegen, wobei die sphärischen SiO_2 -Teilchen mit den anderen anorganischen Stoffen definierte Agglomerate mit einer Teilchengröße im Bereich von $0,06 \mu\text{m}$ bis $5 \mu\text{m}$ bilden (gemäß WO99/06012).

Bevorzugten Konzentrationen der Glaspulver liegen auch im Bereich von 5 bis 15 Gew-%. Die Brechungszahlen der Glaspartikel liegen etwa im Bereich von 1,4 bis 1,8.

Die Erfindung soll nachstehend durch Beispiele näher erläutert werden. Alle Angaben erfolgen in Gewichtsprozent, sofern nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1 Gesichtsmaske

Phase A

Wasser	q.s. ad 100
Carbomer	0,5
Glycerine	4,0
Propylenglycol	2,5
Kaolin gemäß Bsp. 1 WO96/17588	2,0
Glaspulvergemisch blau (Co^{2+} -Glas) und	

rot (Au-Glas), mittlere Teilchengröße 0,5-1 µm	5,5
Phase B	
Glyceryl Stearate	1,0
Stearic Acid	0,5
Jojoba Oil	1,0
Cyclomethicone	5,0
Phase C	
Triethanolamin	0,5
Phase D	
Anthemis Nobilis Flower Extract	2,0
Camomille	1,0
Konservierungsmittel	0,8
Parfüm	0,3

Die Herstellung erfolgt durch Zugabe von Wasser zu dem Glaspulver, wobei ca. 5 Minuten bei 10.000 U/Min homogenisiert wird. Danach erfolgt die Zugabe von Kaolin bei 2500-3000 U/min bis zum Erhalt eines homogenen Gemisches. Die Temperatur wird auf 60 °C ± 5 °C erhöht und die restlichen Bestandteile der Phase A hinzugegeben. Die separat unter Rühren und Erwärmen auf 65 °C ± 5 °C hergestellte Phase B wird mit der Phase A verrührt und bei etwa 8000 U/min und wenigstens 60 °C für 15 bis 20 Minuten homogenisiert. Dann wird die Phase C unter Rühren zugegeben, auf 40 °C abgekühlt, weiter gerührt und Phase D zugegeben. Nach dem Vermischen wird 5 Minuten bei etwa 5000 U/min homogenisiert.

Man erhält eine kosmetische Formulierung als Gesichtsmaske mit einem seidigen Blauton und seidigem Hautgefühl.

Beispiel 2 Make-up Grundierung

Phase A	
Wasser	q.s. ad 100
Squalane	10,0
Glaspulvergemisch rubingold, mittlere Teilchengröße 5-10 µm	5,0

Glaskeramikpulver gelb	
mittlere Teilchengröße 5-10 μm	5,0
Goldpigmente (MERCK)	1,5
Farbpigmente Fe_2O_3 (schwarz)	0,1
Farbpigmente TiO_2	0,8
Farbpigmente Fe_2O_3 (gelb)	0,2
Phase B	
Steareth-21	2,1
Steareth-2	2,9
C_{12-15} Alkyl Benzoate	3,5
Stearyl Alcohol	1,5
Phase C	
PEG-8	1,0
Phase D	
Silicon-Cyclomethicone	5,0
Phase E	
Konservierungsmittel	0,6
Parfümöl	0,4

Für die Phase A werden Wasser, Squalane und die Glaspulver miteinander vermischt und mit 8000 bis 12000 U/min höchstens 20 Min homogenisiert. Dann werden die anderen bestandteile hinzugegeben, gemischt und die Temperatur auf etwa $65\text{ }^\circ\text{C} \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht. Separat wird die Phase B hergestellt durch Mischen und Temperaturerhöhung auf etwa $65 \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$. Unter Rühren werden die beiden Phasen vermischt und 15 bis 20 Min bei 10000 U/min homogenisiert. Danach wird das Gemisch auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt, die Phase C unter Rühren hinzugegeben und dann die Phase D. Das Gemisch wird wenigstens 10 Min bei 3000 bis 5000 U/min homogenisiert, abgekühlt auf etwa $35\text{ }^\circ\text{C}$. Danach erfolgt die Zugabe von Phase E.

Beispiel 3 Peeling-Gel

Wasser	q.s. ad 100
Carbomer	2,0
Glycerine	10

Propylenglycol	5
Glaspulver blau-grün, massegefärbt (Fe^{2+})	
mittlere Teilchengröße 85-100 μm	10
Phase B	
Triethanolamin	2,0
Phase C	
Silicone	2,0
Konservierungsmittel	0,5
Parfümöl	0,8

Bei Raumtemperatur wird Glycerin und Propylenglycol in das Wasser eingetragen und verrührt. Danach wird Carbomer hinzugegeben und für ca. 20 Minuten homogenisiert, und dann das Glaspulver zugesetzt und weitere 30 Minuten homogenisiert bei etwa 8000 U/min. Nach der Neutralisation mit der Phase B wird die separat hergestellte Phase C eingetragen und das Gemisch wiederum 30 min homogenisiert.

Beispiel 4 Sonnenmilchgel mit Farbänderung unter UV-Licht

Phase A

Wasser	q.s. ad 100
Glaspulver phototroph, SCHOTT, Photosol® Superbraun (D6220), mittlere Teilchgröße 3-7 μm	20,0
Glycerin	5,0
Crosspolymer	0,3

Phase B

Octyl Salicylate	5,0
Benzophenone-3	2,5
Dimethicone	5,0
Jobba Oil	3,0

Phase C

Triethanolamine	0,3
-----------------	-----

Phase D

Konservierungsmittel	0,8
----------------------	-----

Parfümöl

0,5

Für die Phase A wird das Glaspulver in Wasser und Glycerin verrührt, Crosspolymer hinzugegeben und bei etwa 16000 U/min und maximal 40 °C für 20 Min homogenisiert. Die Phase B wird separat bei 45-50 °C und homogener Vermischung hergestellt und mit Phase A vermischt. Dies erfolgt bei etwa 45 °C und nachfolgender Homogenisierung mit 8000 bis 10000 U/min für etwa 30 Min. Dann werden die Phasen C und D hinzugegeben und nochmals das Gemisch homogenisiert.

Man erhält ein Sonnenmilchgel mit einem Sonnenschutzfaktor (SPF) von etwa 30.

Beispiel 4a

Die gleiche Zusammensetzung wie in Beispiel 4 ohne das Glaspulver führt zu einem Sonnenmilchgel mit einem SPF von etwa 15.

Beispiel 5 Make-up Grundierung II

Phase A

Wasser	q.s. ad 100
--------	-------------

Glaspulver	UV-Glas, SCHOTT-Glas
------------	----------------------

Filter 322, mittlere Teilchen- größe 0,8-1,8 µm	4,5
--	-----

Pulver Glaskeramik, mittlere	
------------------------------	--

Teilchengröße 1-1,5 µm	5,5
------------------------	-----

Farbe weiß (TiO ₂)	0,1
--------------------------------	-----

Farbe braun (Fe ₂ O ₃)	0,5
---	-----

Farbe gelb	0,2
------------	-----

Phase B

Steareth-21	2,1
-------------	-----

Steareth-2	2,9
------------	-----

C ₁₂₋₁₅ Alkyl Benzoate	3,5
-----------------------------------	-----

Stearyl Alcohol	1,5
-----------------	-----

Phase C

PEG 8	1,0
-------	-----

Phase D

Cyclomethicone	6,0
Honey Extract	0,5

Die Arbeitsweise entspricht der von Beispiel 2.

Man erhält ein besonderes Make-up, das sehr weich und elegant auf der Haut liegt und eine Schutzwirkung gegen UV-Strahlung hat (SPF 8)

Beispiel 6 Hautgel mit UV-Schutz

Wasser	q.s. ad 100
Glaspulver phototroph, mittlere Teilchengröße 0,4-1,6 μm	20,0
Carbomer	0,9
Glycerin	10,0
Triethanolamin	0,9
Konservierungsmittel	0,3
Parfümöl	0,5

Die einzelnen Bestandteile werden in der angegebenen Reihenfolge bei 20-25 °C in das Wasser unter Rühren eingebracht, vermischt und homogenisiert. Man erhält ein Gel mit einem Lichtschutzfaktor SPF 8.

Beispiel 7 Hautemulsion mit IR-Schutz**Phase A**

Wasser	q.s. ad 100
Glaspulver IR-Filterglas, Schott-Glas Nr. 8533 mittlere Teilchengröße 1-3 μm	9,8

Phase B

Cetearyl Alcohol	2,8
Isopropyl Myristate	3,0
Dimethicone	0,9
PEG 40 Castor Oil	1,0

Phase C

Konservierungsmittel	0,3
Parfümöl	0,5

Die separat hergestellte Phase A, die bei 7000 U/min homogenisiert wurde, und die Phase B, die bei 500 U/min gerührt wurde, werden auf etwa 70 °C erwärmt und zusammengegeben. Nach einer Homogenisierungszeit von wenigstens 10 Min bei etwa 10.000 U/min wird auf 40 °C abgekühlt. Danach wird die Phase C unter Rühren hinzugegeben und nochmals für 10 Min bei etwa 3000 U/min homogenisiert.

003034

Patentansprüche

1. Kosmetikum mit anorganischen Füll- und Wirkstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß es gemahlene, optisch klare Glasteilchen mit einer mittleren Korngröße von 0,01 bis 100 μm in einem Anteil von 0,1 bis 55 Gew-% enthält, wobei die Glasteilchen aus einem geschmolzenen und danach erstarrten Glas gebildet werden und ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Kalknatrongläser, Borosilicatgläser, Alumosilicatgläser, hochbrechende (schwere) Bleialkalisilicatgläser und Gemische davon, und weitere kosmetische Trägerstoffe, Hilfsstoffe, Wirkstoffe und Gemische davon bis 100 Gew-% enthält, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Kosmetikums.
2. Kosmetikum nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasteilchen Spezialgläser sind, die an der Oberfläche oder in der Masse zusätzliche Komponenten enthalten.
3. Kosmetikum nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die optisch klaren Glasteilchen durch Metalle oder Metallverbindungen in der Glasmatrix durchgehend eingefärbt sind.
- ~~4. Kosmetikum nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß~~
wenigstens ein Teil der Oberfläche der Glasteilchen durch Metallverbindungen farbig getönt ist.
5. Kosmetikum nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbtönung in Form von Anlauffarben durch ein Abkühl- oder Wärmebehandlungsregime während oder nach der Abkühlphase entstanden ist.
6. Kosmetikum nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasteilchen gemahlene optische Gläser sind in Form von

Krongläsern, Flintgläsern oder Gemischen davon.

7. Kosmetikum nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasteilchen gemahlene Glaskeramiken sind.

8. Kosmetikum nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Glaskeramiken Zusatzstoffe enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Halogeniden wie Chlor oder Brom, Zink, Al_2O_3 , CeO_2 , Silber und Gemischen davon.

9. Kosmetikum nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Glaskeramikteilchen phototropes Verhalten zeigen.

10. Kosmetikum nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasteilchen gemahlene phototrophe Gläser sind.

11. Kosmetikum nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasteilchen gemahlene IR-Filtergläser sind.

12. Kosmetikum nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasteilchen gemahlene UV-Filtergläser sind.

13. Kosmetikum nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die enthaltenen Glasteilchen an der Oberfläche silanisiert sind.

13. Verwendung von gemahlenen, optisch klaren Glasteilchen mit einer mittleren Korngröße von 0,01 bis 100 μm in einem Anteil von 0,1 bis 55 Gew-% in kosmetischen Zusammensetzungen mit weiteren Träger-, Hilfs-, Wirkstoffen und Gemischen davon, wobei die Glasteilchen aus einem erschmolzenen und danach erstarrten Glas gebildet werden und ausgewählt sein können aus der Gruppe, bestehend aus an der Oberfläche oder in der Matrix eingefärbten Glasteilchen, Teilchen von optischen Gläsern, Teilchen von Glaskeramiken, Teilchen von polychromatischen

Glaskeramiken, Teilchen von phototrophen Gläsern, Teilchen von UV-Gläsern, Teilchen von IR-Gläsern, silanisierten Formen der zuvor genannten Glasteilchen und Gemischen davon.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A61K7/48 A61K7/42 A61K7/021		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 A61K A61Q		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, BIOSIS		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 30946 A (RENAULT SERGE A M ;CARRE ALAIN R E (FR); CORNING INC (US); ARAUJO) 28 August 1997 (1997-08-28) page 3, line 15 -page 4, line 24; claims 1-15; examples 5,6	1-14
X	WO 95 28912 A (SUNSMART INC ;SUBMICRO ENCAPSULATION TECHNOL (US)) 2 November 1995 (1995-11-02) page 19, line 10 - line 21; claim 12; example III page 47, line 15 -page 48, line 4	1-4,6, 12,14
X	US 5 000 937 A (GROLLIER JEAN F ET AL) 19 March 1991 (1991-03-19) abstract	1,2,4,7, 11,14
--- -/--		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. </div>		
* Special categories of cited documents :		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the International filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*Z* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-weight: bold;">17 March 2003</div>	Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-weight: bold;">28/03/2003</div>	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Molina de Alba, J</div>	

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

X	US 5 290 544 A (MIYOSHI RYOTA ET AL) 1 March 1994 (1994-03-01) column 1 -column 4; claim 3; example 1 ----	1-3,13, 14
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198905 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D21, AN 1989-034837 XP002235003 & JP 63 307142 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD), 14 December 1988 (1988-12-14) abstract -----	1-4,6, 12,14
X	WO 01 72262 A (SCHOTT GLAS ;USBIOMATERIALS CORP (US)) 4 October 2001 (2001-10-04) the whole document -----	1,14

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9730946	A	28-08-1997	EP 0881994 A1	09-12-1998
			JP 2000505411 T	09-05-2000
			WO 9730946 A1	28-08-1997
			US 6001755 A	14-12-1999
			DE 69710049 D1	14-03-2002
			DE 69710049 T2	27-06-2002
WO 9528912	A	02-11-1995	US 5733531 A	31-03-1998
			AU 2425195 A	16-11-1995
			AU 4470599 A	28-10-1999
			CA 2188166 A1	02-11-1995
			EP 0756478 A1	05-02-1997
			JP 10504520 T	06-05-1998
			WO 9528912 A1	02-11-1995
US 5000937	A	19-03-1991	LU 87030 A1	08-05-1989
			BE 1004752 A3	26-01-1993
			BE 1003842 A5	30-06-1992
			CA 1303998 A1	23-06-1992
			CA 1313824 A1	23-02-1993
			CH 676928 A5	28-03-1991
			CH 676927 A5	28-03-1991
			DE 3836630 A1	11-05-1989
			DE 3836631 A1	11-05-1989
			FR 2622440 A1	05-05-1989
			FR 2622441 A1	05-05-1989
			GB 2211409 A ,B	05-07-1989
			GB 2211736 A ,B	12-07-1989
			IT 1223878 B	29-09-1990
			IT 1223879 B	29-09-1990
			JP 1149713 A	12-06-1989
			US 5427771 A	27-06-1995
US 5290544	A	01-03-1994	JP 3057773 B2	04-07-2000
			JP 4248948 A	04-09-1992
JP 63307142	A	14-12-1988	JP 1769378 C	30-06-1993
			JP 4060060 B	25-09-1992
WO 0172262	A	04-10-2001	AU 4951001 A	08-10-2001
			AU 5096101 A	08-10-2001
			EP 1272144 A2	08-01-2003
			WO 0173092 A2	04-10-2001
			WO 0172262 A2	04-10-2001
			US 2002086039 A1	04-07-2002

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 TPK 7 A61K7/48 A61K7/42 A61K7/021

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 A61K A61Q

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, BIOSIS

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97 30946 A (RENAULT SERGE A M ;CARRE ALAIN R E (FR); CORNING INC (US); ARAUJO) 28. August 1997 (1997-08-28) Seite 3, Zeile 15 -Seite 4, Zeile 24; Ansprüche 1-15; Beispiele 5,6	1-14
X	WO 95 28912 A (SUNSMART INC ;SUBMICRO ENCAPSULATION TECHNOL (US)) 2. November 1995 (1995-11-02) Seite 19, Zeile 10 - Zeile 21; Anspruch 12; Beispiel III Seite 47, Zeile 15 -Seite 48, Zeile 4	1-4,6, 12,14
X	US 5 000 937 A (GROLIER JEAN F ET AL) 19. März 1991 (1991-03-19) Zusammenfassung	1,2,4,7, 11,14
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. März 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/03/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Molina de Alba, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

X	US 5 290 544 A (MIYOSHI RYOTA ET AL) 1. März 1994 (1994-03-01) Spalte 1 -Spalte 4; Anspruch 3; Beispiel 1 ----	1-3,13, 14
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198905 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D21, AN 1989-034837 XP002235003 & JP 63 307142 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD), 14. Dezember 1988 (1988-12-14) Zusammenfassung -----	1-4,6, 12,14
X	WO: 01 72262 A (SCHOTT GLAS ;USBIOMATERIALS CORP (US)) 4. Oktober 2001 (2001-10-04) das ganze Dokument -----	1,14

angeführtes Patentdokument	V	röfentlichung	Patentfamilie	Veröffentlichung
WO 9730946	A	28-08-1997	EP 0881994 A1	09-12-1998
			JP 2000505411 T	09-05-2000
			WO 9730946 A1	28-08-1997
			US 6001755 A	14-12-1999
			DE 69710049 D1	14-03-2002
			DE 69710049 T2	27-06-2002
WO 9528912	A	02-11-1995	US 5733531 A	31-03-1998
			AU 2425195 A	16-11-1995
			AU 4470599 A	28-10-1999
			CA 2188166 A1	02-11-1995
			EP 0756478 A1	05-02-1997
			JP 10504520 T	06-05-1998
			WO 9528912 A1	02-11-1995
US 5000937	A	19-03-1991	LU 87030 A1	08-05-1989
			BE 1004752 A3	26-01-1993
			BE 1003842 A5	30-06-1992
			CA 1303998 A1	23-06-1992
			CA 1313824 A1	23-02-1993
			CH 676928 A5	28-03-1991
			CH 676927 A5	28-03-1991
			DE 3836630 A1	11-05-1989
			DE 3836631 A1	11-05-1989
			FR 2622440 A1	05-05-1989
			FR 2622441 A1	05-05-1989
			GB 2211409 A ,B	05-07-1989
			GB 2211736 A ,B	12-07-1989
			IT 1223878 B	29-09-1990
			IT 1223879 B	29-09-1990
			JP 1149713 A	12-06-1989
			US 5427771 A	27-06-1995
US 5290544	A	01-03-1994	JP 3057773 B2	04-07-2000
			JP 4248948 A	04-09-1992
JP 63307142	A	14-12-1988	JP 1769378 C	30-06-1993
			JP 4060060 B	25-09-1992
WO 0172262	A	04-10-2001	AU 4951001 A	08-10-2001
			AU 5096101 A	08-10-2001
			EP 1272144 A2	08-01-2003
			WO 0173092 A2	04-10-2001
			WO 0172262 A2	04-10-2001
			US 2002086039 A1	04-07-2002